

⑤1

Int. Cl. 2:

**B 01 J 25/00**

①9 **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

**DEUTSCHES**



**PATENTAMT**

**Behörden Eigentum**

**DT 25 30 818 A 1**

①1

# **Offenlegungsschrift 25 30 818**

②1

Aktenzeichen:

P 25 30 818.3

②2

Anmeldetag:

10. 7. 75

④3

Offenlegungstag:

27. 1. 77

③0

Unionspriorität:

③2 ③3 ③1 —

⑤4

Bezeichnung:

Verfahren zur Passivierung von aus pyrophoren Metallen bestehenden und/oder solche enthaltenden porösen Stoffen

⑦1

Anmelder:

BASF AG, 6700 Ludwigshafen

⑦2

Erfinder:

Broecker, Franz Josef, Dipl.-Chem. Dr., 6700 Ludwigshafen;  
Schwarzmann, Matthias, Dipl.-Chem. Dr., 6703 Limburgerhof

**DT 25 30 818 A 1**

Verfahren zur Passivierung von aus pyrophoren Metallen bestehenden und/oder solche enthaltenden porösen Stoffen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Passivierung von aus pyrophoren Metallen bestehenden oder solche enthaltenden porösen Stoffen in Gegenwart von Wasser mit Sauerstoff enthaltenden Gasen. Die porösen Stoffe werden zunächst unter Ausschluß von Sauerstoff mit Wasser besprüht oder in Wasser getaucht. Das überschüssige Wasser wird entfernt. Anschließend wird unter vermindertem, jedoch konstantem Druck ein Sauerstoff enthaltendes Gas über den porösen Stoff geleitet, und dafür Sorge getragen, daß die hierdurch bedingte Erwärmung des Stoffes stets auf Temperaturen unterhalb von 60°C begrenzt bleibt.

Fein verteilte Metalle oder diese enthaltende Stoffe, z.B. Katalysatoren, sind in der Regel pyrophor. Sie werden deshalb vor Luftzutritt geschützt. Aus diesem Grund werden z.B. die Raney-Katalysatoren des Nickels, des Kobalts, des Kupfers etc. in Flüssigkeiten, insbesondere in Wasser, aufbewahrt. Vor ihrer Verwendung müssen sie oft in andere Flüssigkeiten übergeführt werden, was die Hydrierverfahren mit diesen Raney-Katalysatoren verteuert. Für die Fetthydrierung mit Raney-Katalysatoren hat sich eine besondere Technologie entwickelt. Hierzu wird der Katalysator in konzentrierter Form im Substrat eingeschmolzen und in dieser Form in den Handel gebracht. Das Konzentrat wird sodann unter Hydrierbedingungen in dem zu härtenden Substrat aufgeschmolzen.

Andererseits müssen Katalysatoren, die in oxidischer Form vertrieben werden, vor ihrer Verwendung reduziert werden. Dies kann, insbesondere bei großen Einstranganlagen zu einem be-

609884/0970

493/74

- 2 -

2530818

trächtlichen Produktionsausfall führen, da die Aktivierung in der Regel oft Tage, ja sogar manchmal Wochen in Anspruch nimmt (vgl. dazu "Catalyst Handbook", 1970, Springer-Verlag, New York, Seiten 176 ff.).

Deshalb haben in zunehmendem Maße vorreduzierte und anschließend passivierte Katalysatoren Eingang in die Technik gefunden. Diese lassen sich, verglichen mit den entsprechenden oxidischen Katalysatoren in erheblich kürzerer Zeit reduzieren, d.h. wieder aktivieren. Als Indikator für eine erfolgreiche Passivierung dient in der Regel die Feststellung, daß die Katalysatoren nach der Passivierungsbehandlung sich an Luft nicht mehr entzünden. Diese Forderung kann bei allen bekannten Passivierungsverfahren erfüllt werden. Es hat sich jedoch gezeigt, daß bei Katalysatoren, die innerhalb von wenigen Stunden passiviert werden, nach der Aufhebung der Passivierung die ursprüngliche Aktivität nicht mehr oder nur noch teilweise erreicht werden kann. Als Indikatoren für eine erfolgreiche Passivierung sind daher zwei Kriterien maßgebend, nämlich die Nichtentzündlichkeit des pyrophoren Stoffes an Luft sowie die Aktivität des Stoffes nach Aufhebung der Passivierung, gemessen in Prozent der ursprünglichen Aktivität.

Die Passivierung von pyrophoren Metallen oder diese enthaltenen Stoffen mit Luft bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck liefert in der Regel Stoffe, die nach kurzer Reaktivierungszeit (4 bis 10 Stunden) keine genügende Aktivität mehr aufweisen. Bei der Passivierung unter Verwendung von Chemikalien, wie  $H_2O_2$ , Hypochlorit, Nitraten und dergleichen, die in der DT-PS 1 299 286 sowie in der offengelegten deutschen Anmeldung 2 209 000 empfohlen werden, ist mit einer Vergiftung des Kontaktes zu rechnen. Außerdem werden in diesen Fällen an die Behälterwerkstoffe besondere Anforderungen gestellt, weil diese Chemikalien zur Korrosion Anlaß geben können.

Es stand daher die Aufgabe, sowohl für die Passivierung poröser Stoffe als auch für den Ausbau pyrophorer Stoffe aus Reaktoren

609884/0970

2530818

ein geeignetes Verfahren zu finden, das die vorgenannten Nachteile nicht aufweist. Mit der Lösung dieser Aufgabe befaßt sich die vorliegende Erfindung.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Passivierung von aus pyrophoren Metallen bestehenden und/oder solche Metalle enthaltenden porösen Stoffen in Gegenwart von Wasser und Sauerstoff enthaltenden Gasen, wobei diese Stoffe zunächst unter Ausschluß von Sauerstoff mit Wasser besprüht oder in Wasser getaucht werden und überschüssiges Wasser entfernt wird, dadurch gekennzeichnet, daß man die Passivierung bei Temperaturen unterhalb von 60°C und bei vermindertem, jedoch konstantem Druck durchführt.

Die Passivierung wird vorzugsweise in dem Reaktionsgefäß durchgeführt, in dem der pyrophore Stoff hergestellt worden ist. Dazu wird im Anschluß an die Wasserstoffbehandlung das Reaktionsgefäß samt Inhalt auf Temperaturen zwischen 10 und 60°C abgekühlt und der Inhalt des Reaktionsgefäßes mit Wasser gefüllt. Das Wasser wird nach angemessener Zeit, z.B. 1/2 Stunde, abgelassen. Sodann kann nach dem erfindungsgemäßen Verfahren passiviert werden. Der Ausbau eines pyrophoren Stoffes aus einem Reaktionsgefäß erfolgt in derselben Weise.

Unter pyrophoren Metallen oder solche enthaltenden porösen Stoffen im Sinne der vorliegenden Erfindung soll folgendes verstanden werden:

Metalle, die an Luft zur Selbstentzündung neigen bzw. poröse Stoffe, die solche Metalle, z.B. als Träger, enthalten. Das erfindungsgemäße Verfahren ist besonders bevorzugt anwendbar, wenn die Ausgangsstoffe bereits sehr porös sind und Meso- bzw. Mikroporen aufweisen, oder wenn Poren in diesen Bereichen bei der Herstellung gebildet werden, z.B. Raney-Methode.

Es kommen insbesondere folgende Stoffe für die erfindungsgemäße Passivierung in Betracht:

609884/0970

2530818

1. Pyrophore Metalle, die aus oberflächenreichen Metallverbindungen, insbesondere den Chloriden oder Oxiden bestimmter Porenstruktur durch Reduktion erhältlich sind. Genannt seien z.B. die fein verteilten, sublimierbaren wasserfreien Metallchloride der 5., 6., 7. und 8. Nebengruppe des Periodischen Systems. Insbesondere sind die Chloride und Oxide der Eisengruppenmetalle zu nennen; die mit Nickeloxid bzw. Kobaltoxid dotierten Eisenoxide, die bei der Herstellung magnetischer Pigmente eine große Rolle spielen.
  
2. Pyrophore Metalle bzw. poröse Stoffe, die aus oberflächenreichen binären, ternären, quaternären etc. Oxidsystemen durch Reduktion zugänglich sind. Ein Verfahren zur Herstellung oberflächenreicher Oxidsysteme ist in der DT-PS 2 024 282 beschrieben. Die dort genannten Hydroxidcarbonate,  $\text{Me}_6^{2+} \text{Me}_2^{3+} (\text{OH})_{16} \cdot \text{CO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  lassen sich durch Kalzinieren in Mischungen von Oxiden der zwei- und dreiwertigen Metalle überführen. Daraus ergeben sich nach der Reduktion fein verteilte Metalle, wenn  $\text{Me}^{3+}$  = Eisen und kein  $\text{Mg}^{2+}$  anwesend ist, oder fein verteilte Metalle auf Trägern (wenn  $\text{Me}^{3+}$  = Cr und Al). Diese Oxidgemische weisen vor der Reduktion Poren im Bereich unterhalb von 1000 Å, vorzugsweise im Bereich von unterhalb 500 Å, d. h. die erwünschten Meso- bzw. Mikroporen, auf. Durch die Reduktion wird die Porenstruktur nicht nennenswert beeinflusst; die aus den genannten Oxiden oder Oxidsystemen erhältlichen pyrophoren Metalle sind daher besonders geeignet für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens.
  
3. Pyrophore Metalle, die aus Aluminiumlegierungen z.B. des Nickels, des Kobalts, des Eisens, des Kupfers etc. durch Laugebehandlung erhältlich sind (Raney-Metalle). Das Raney-Metall ist dabei in der Regel auf porösem Aluminiumoxid als Träger enthalten.

609884/0970

2530818

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im Druckbereich unterhalb von 1 ata durchgeführt. Es werden Drucke von 10 bis 300 mm/Hg, insbesondere solche von 30 bis 250 mm/Hg angewendet. Der oben genannte Unterdruck kann z.B. durch eine Wasserstrahlpumpe, eine Ölpumpe oder dergleichen erzeugt werden. Wesentlich für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist, daß während der Behandlung ein konstanter Druck beibehalten wird. Dies kann man beispielsweise dadurch erreichen, daß man die für die Passivierung benötigte Gasmenge in dem Maße erhöht, in dem das auf dem pyrophoren Katalysator niedergeschlagene Wasser verdampft. Dadurch ist gewährleistet, daß zu Beginn der Passivierung der Wasserdampfpartialdruck relativ hoch ist und mit fortschreitender Passivierung absinkt; der Partialdruck des Sauerstoffs in der Reaktionszone ändert sich in umgekehrtem Sinne.

Als für die Passivierung geeignete Sauerstoff enthaltendes Gas hat sich Luft erwiesen. Luft wird auch bevorzugt angewendet. In manchen Fällen kann es jedoch erforderlich sein, daß Stickstoff verwendet wird, dem bis zu 20 Volumenprozent Sauerstoff zudosiert werden. Dies ist dann von Vorteil, wenn die bei der Reoxidation entstehende Wärme nicht durch die Verdampfungswärme des Wassers aufgebracht werden kann und ein Temperaturanstieg vermieden werden muß.

Die Temperatur des zu passivierenden Stoffes sollte jeweils unter 60°C liegen. Bevorzugt werden Temperaturen bis zu 50°C zugelassen. Sollte die Temperatur des zu passivierenden Metalls bzw. das dieses Metall enthaltende porösen Stoffes den Wert von 60°C überschreiten, so empfiehlt es sich erneut mit Wasser zu benetzen bzw. mit Wasser zu fluten, und anschließend die Passivierung mit einem Gas durchzuführen, das weniger als 20 Volumenprozent Sauerstoff enthält.

Für die Benetzung des zu passivierenden Metalls bzw. des das pyrophore Metall enthaltenden porösen Stoffes wird zweckmäßigerweise und bevorzugt Wasser angewendet. Das Wasser kann auf den

609884/0970

zu passivierenden porösen Stoff aufgespritzt werden bzw. dieser kann mit Wasser geflutet werden, wenn er eine Temperatur unterhalb von  $40^{\circ}\text{C}$  aufweist. Anstelle von Wasser können im Prinzip auch organische Stoffe, die eine hohe Verdampfungswärme besitzen, z.B. Methanol, angewendet werden.

Die für das erfindungsgemäße Verfahren erforderliche Wassermenge hängt unter anderem von der Porenstruktur des zu passivierenden porösen Stoffes ab. Es werden in der Regel Wassermengen bis zum Eigengewicht des zu passivierenden porösen Stoffes angewendet. In der Regel können die aus Oxidsystemen hergestellten pyrophoren Stoffe entsprechend ihrem Porenvolumina von 0,2 bis 1 g/ml Wassermengen von 20 bis 100 % des Eigengewichts aufnehmen.

Die Passivierung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ist dann beendet, wenn der poröse Stoff trocken ist. Dies ist in der Regel nach 4 bis 12 Stunden der Fall. Diese Zeit ist von der Porenstruktur des zu passivierenden Stoffes abhängig.

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert. In Beispiel 1 ist ein Vergleichsversuch enthalten; in den Beispielen 2 bis 5 werden verschiedene Katalysatoren erfindungsgemäß passiviert.

#### Beispiel 1

Passivierung nach dem Stand der Technik:

Nach der Lehre der französischen Patentschrift 1 595 042 wurde ein Raney-Katalysator passiviert. Dazu wurden 1 646 g feuchtes Raney-Nickel mit einem Wassergehalt von 35 Gew.% in einen Rundkolben eingebracht. Der Kolbeninhalt wurde 6 Stunden lang gerührt, wobei ein Luftstrom von 200 Liter pro Stunde durch den Kolben geleitet wurde. Die Innentemperatur stieg dabei auf maximal  $47^{\circ}\text{C}$  an. Nach 6 Stunden wurde der Kolbeninhalt mit Hilfe eines Ölbad auf eine Temperatur von 120 bis  $130^{\circ}\text{C}$  aufgeheizt. Das dabei frei werdende Wasser wurde außerhalb des Kolbens auf-

609884/0970

2530818

gefangen. Bereits nach 4 Stunden stieg die Temperatur der Masse im Kolbeninneren auf 180°C an. Der Versuch wurde daraufhin abgebrochen und das bereits stark anoxidierte Raney-Nickel ausgebaut und an der Luft gelagert, wobei es vollends verglühte. Der Sauerstoffgehalt wurde zu 15,1 Gew.% bestimmt.

#### Erfindungsgemäße Passivierung:

In einem Versuch wurde dieselbe Menge Raney-Nickel mit einem Wassergehalt von ebenfalls 35 Gew.% in einem Vakuumtrockenschrank 12 Stunden lang bei einer Temperatur von 50°C und bei einem Gesamtdruck von 40 bis 50 Torr getrocknet, wobei stündlich 30 l Luft durch den Trockenschrank gesaugt wurden. Die ausgebaute Probe erwärmte sich an Luft nicht; eine Analyse ergab, daß der passivierte, trockene Kontakt lediglich 2,4 Gew.% Sauerstoff aufgenommen hatte. Die Aktivität des so passivierten Katalysators wurde für die Hydrierung von Benzol zu Cyclohexan mit einem nichtpassivierten Raney-Katalysator verglichen, wobei praktisch keine Unterschiede festgestellt werden konnten.

#### Beispiel 2

In einem Rohrreaktor, mit einem Innendurchmesser von 80 mm wurde 1 l von 5 x 5 mm Pillen eines Nickelkontaktes mit einem Nickelgehalt von 75 Gew.% eingebaut. Der Katalysator war nach der Lehre der DT-PS 2 024 282, Beispiel 3, hergestellt und reduziert worden. Der Rohrreaktor wurde bei Zimmertemperatur mit Wasser geflutet; das überschüssige Wasser wurde entfernt. Danach wurden stündlich 45 l Luft mit einer Wasserstrahlpumpe bei einem Druck von 210 mm Quecksilber durch den Reaktor gefördert. Die Außentemperatur des Reaktors wurde auf 60°C gehalten. Durch den Reaktor wanderte ein Temperaturprofil dessen Maximum bei 55°C lag. Nach 23 Stunden wurde der Reaktor auf Zimmertemperatur abgekühlt; danach wurde der passivierte Nickelkontakt ausgebaut; er erwärmte sich an Luft nicht.

609884/0970



### Beispiel 3

In einem Drehrohrofen wurden 24,840 kg des in Beispiel 2 genannten Nickelkatalysators reduziert. Im Unterschied zum vorhergehenden Beispiel lag der Katalysator als Pulver vor, er wies nach der Reduktion Kristallitgrößen von kleiner als 100  $\mu$  auf. Nach der Reduktion wurde der metallische Kontakt aus dem Ofen in eine Wasservorlage befördert. Das überschüssige Wasser wurde abfiltriert und das noch feuchte Produkt wurde anschließend in einem Vakuumtrockenschrank bei einem Druck von 60 mm Hg bei einer Temperatur von 50°C passiviert und getrocknet. Es wurden stündlich ca. 30 l Luft durch den Trockenschrank geleitet. Nach 24 Stunden wurde der so passivierte Katalysator an der Luft abgefüllt; eine Erwärmung war nicht zu beobachten.

### Beispiel 4

In dem in Beispiel 2 genannten Rohrreaktor wurde 1 l eines oxidischen, Kupfer enthaltenden Tieftemperaturkonvertierungskatalysator eingefüllt. Der Katalysator enthielt 30 Gew.% Kupfer auf Aluminiumoxid und Zinkoxid als Träger und war nach der Lehre der DT-OS 1 542 632 hergestellt worden. Nach der Reduktion dieses Kupferkatalysators wurde der Reaktor auf Zimmertemperatur abgekühlt und mit Wasser gefüllt. Nach Entfernung überschüssigen Wassers wurde stündlich bei einem Druck von 110 mm Hg 50 l Luft mit einer Wasserstrahlpumpe über den Kontakt gefördert. Gleichzeitig wurde mit einer Heizung die Außentemperatur des Reaktors auf 60°C gehalten; im Reaktor wurde ein Temperaturprofil mit einer Maximaltemperatur von 55°C gemessen, welches durch die Kontaktschicht wanderte. Nach dem Ausbau des Kontaktes konnte dieser ohne Schaden zu nehmen an Luft aufbewahrt werden.

Beispiel 5

In einem Rohrreaktor von 45 mm Innendurchmesser wurden 1,2 l eines Kobaltkatalysators, der 95 Gew.%  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , 3 Gew.%  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  und 2 Gew.% Phosphorsäure enthielt, eingebaut. Der Katalysator war durch Fällung von Kobalt- und Mangansalzen enthaltenden Lösungen mit Soda hergestellt worden und wies ein Schüttgewicht von 1,4 bis 1,5 kg/l auf. Er wurde zunächst mit Wasserstoff bei erhöhter Temperatur reduziert; nach der Abkühlung des Reaktorinhalts wurde der Reaktor mit Wasser gefüllt. Anschließend wurde überschüssiges Wasser aus dem Reaktor entfernt und danach bei einem Druck von 160 mm Quecksilber stündlich 50 l Luft mit einer Ölpumpe über den Kontakt geleitet. Die Außentemperatur des Reaktors wurde während der Passivierungsphase auf  $55^\circ\text{C}$  gehalten. Nach 24 Stunden war die Passivierung beendet; der so stabilisierte Katalysator konnte aus dem Reaktor entnommen und an Luft aufbewahrt werden, ohne daß eine Selbstendzündung beobachtet werden konnte. Auch die mit diesem Katalysator durchgeführten Hydrierungen zeigten, daß durch die Passivierung praktisch kein Aktivitätsverlust eingetreten war. Dies wurde auch bei entsprechenden Versuchen an den passivierten Katalysatoren der Beispiele 4, 3 und 2 bestätigt gefunden.

609884/0970

2530818

Patentansprüche

- ① Verfahren zur Passivierung von aus pyrophoren Metallen bestehenden und/oder solche enthaltenden porösen Stoffen in Gegenwart von Wasser und Sauerstoff enthaltenden Gasen, wobei diese Stoffe zunächst unter Ausschluß von Sauerstoff mit Wasser besprüht oder in Wasser getaucht und anschließend von überschüssigem Wasser befreit werden, dadurch gekennzeichnet, daß man die Passivierung bei Temperaturen unterhalb von 60°C und bei vermindertem, jedoch konstantem Druck durchführt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Passivierung unterhalb von 50°C durchgeführt wird.

BASF Aktiengesellschaft

✓a

609884/0970

